



YORRANA SOUZA DO COUTO

**INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES ENTRE POLÍMEROS E
SURFACTANTE UTILIZANDO TITULAÇÃO
CONDUTIMÉTRICA**

LAVRAS – MG

2023

YORRANA SOUZA DO COUTO

**INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES ENTRE POLÍMEROS E SURFACTANTE
UTILIZANDO TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Orientador

LAVRAS-MG

2023

YORRANA SOUZA DO COUTO

**INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES ENTRE POLÍMEROS E SURFACTANTE
UTILIZANDO TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA**

**INVESTIGATION OF INTERACTIONS BETWEEN POLYMERS AND
SURFACTANT USING CONDUTIMETRIC TITRATION**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 18 de julho de 2023.

Dr. Guilherme Max Dias Ferreira UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi UFLA

Dra. Juliana Mesquita Freire UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira

Orientador

LAVRAS-MG

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus, que me ajudou durante todas as fases deste percurso da minha graduação.

Aos meus pais, Maria e Paulo e a minha irmã Haisla, por toda a colaboração.

Ao meu orientador, professor Dr. Guilherme Max Dias Ferreira, por contribuir com meu aprendizado e por sanar minhas dúvidas ao longo do processo de pesquisa.

A toda a equipe do MatIS, pelo companheirismo e colaboração.

A toda a equipe do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, por proporcionar a realização da pesquisa nos laboratórios de bioquímica e físico-química da instituição.

RESUMO

Polímeros e surfactantes são duas classes de compostos que, quando combinados podem interagir de modo favorável. Tais interações podem ser avaliadas ao realizar medidas de determinadas propriedades físico-químicas da mistura quando são feitas adições sucessivas de um determinado volume de surfactante a uma solução polimérica. Esta pesquisa avaliou as interações entre o cloreto de hexadecilpiridínio ($C_{16}PyCl$) e dois tipos de polímeros: o poli (vinil álcool) modificado com grupo silanol – PVSioH – em diferentes concentrações, e a carboximetilcelulose (CM). Para a realização dos estudos, foram feitos experimentos envolvendo a titulação por condutometria de uma solução polimérica com uma solução de surfactante. Deste modo, analisou-se a variação na condutividade em relação à concentração de surfactante presente na mistura. Pela titulação da solução de surfactante na ausência dos polímeros, se obteve um valor de $1,201 \pm 0,115 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para a concentração micelar crítica do $C_{16}PyCl$. O processo de interação do surfactante com os polímeros não apresentou uma concentração crítica de agregação. A concentração de saturação para os sistemas constituídos pela mistura entre cada polímero e o surfactante foi obtida, de modo que houve maior extensão da interação entre o $C_{16}PyCl$ e a carboximetilcelulose do que com o PVSioH.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose. Condutividade. Surfactante catiônico. Cloreto de hexadecilpiridínio. Interação.

ABSTRACT

Polymers and surfactants are two classes of compounds that, when combined, can interact favorably. Such interactions can be evaluated by measuring certain physicochemical properties of the mixture when successive additions of a specific volume of a surfactant solution are added to a polymer solution. This research assessed the interactions between hexadecylpyridinium chloride ($C_{16}PyCl$) and two types of polymers: poly (vinil alcohol) modified with silanol group – PVS i OH – at different concentrations, and carboxymethylcellulose (CM). To carry out the studies, experiments involving conductometric titration of a polymer solution with a surfactant solution were performed. In this way, the variation in conductivity in relation to the surfactant concentration present in the mixture was analyzed. By titrating the surfactant solution in the absence of the polymers, a value of $1.201 \pm 0.115 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ was obtained for the critical micellar concentration of $C_{16}PyCl$. The interaction process of the surfactant with the polymers did not exhibit a critical aggregation concentration. The saturation concentration for the systems composed of the mixture between each polymer and the surfactant was determined, revealing a greater extent of interaction between $C_{16}PyCl$ and carboxymethylcellulose than with PVS i OH.

Keywords: Carboxymethylcellulose. Conductivity. Cationic surfactant. Hexadecylpyridinium chloride. Interaction.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	6
2.	INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES ENTRE POLÍMEROS E SURFACTANTE UTILIZANDO TITULAÇÃO CONDU- TIVIMÉTRICA.....	7
2.1.	Referencial teórico.....	7
2.1.1.	Álcool polivinílico modificado com grupo silanol.....	12
2.1.2.	Carboximetilcelulose de sódio.....	13
2.1.3.	Cloreto de hexadecilpiridínio.....	13
2.2.	Materiais e métodos.....	14
2.2.1.	Materiais.....	14
2.2.2.	Métodos.....	14
2.2.2.1.	Preparo das soluções.....	15
2.2.2.2.	Titulação condutimétrica.....	15
2.3.	Resultados e discussão.....	17
2.3.1.	Titulação condutimétrica de água com solução de cloreto de hexadecilpiridínio.....	17
2.3.2.	Titulação condutimétrica de poli (vinil álcool) modificado com solução de cloreto de hexadecilpiridínio.....	18
2.3.3.	Titulação condutimétrica de carboximetilcelulose com solução de cloreto de hexadecilpiridínio.....	20
3.	CONCLUSÃO.....	23
	REFERÊNCIAS.....	24

1. INTRODUÇÃO

O crescente interesse nas misturas entre polímeros e surfactantes se dá devido ao fato de que a interação entre essas substâncias possibilita uma mistura com propriedades características, com diversas aplicações como, por exemplo, na fabricação de tintas e no ramo das indústrias petroquímicas (LIMA, 1998).

Destaca-se que desde o final do século XX, o número de estudos relacionados com a interação entre esses compostos tem aumentado significativamente.

Entretanto, ressalta-se a importância de mais pesquisas nesse contexto, visto que existe uma vasta quantidade de polímeros e surfactantes, com diferentes estruturas, a serem estudados.

Diante disso, o presente trabalho aborda o estudo de interações entre polímeros – o poli (vinil álcool) modificado com grupos silanol (PVS_iOH) e a carboximetilcelulose – com o surfactante catiônico cloreto de hexadecilpiridínio (C₁₆PyCl).

As interações entre esses compostos podem ser observadas ao analisar alguma mudança em determinada propriedade físico-química da solução polimérica em decorrência da adição do surfactante.

O objetivo que se pretende atingir com a pesquisa realizada consiste na avaliação da associação polímero-surfactante existente entre essas substâncias por meio de titulações condutimétricas, nas quais se adiciona uma quantidade estabelecida de surfactante de forma sucessiva em uma solução polimérica. Utilizando-se deste procedimento, temos como resultado curvas da condutividade da solução em função da quantidade de surfactante adicionado. A partir dos dados obtidos nas titulações, é possível determinar a concentração de agregação crítica (cac) do surfactante e o ponto de saturação do polímero (C₂), necessários para definir a concentração adequada para uma interação favorável entre esses compostos.

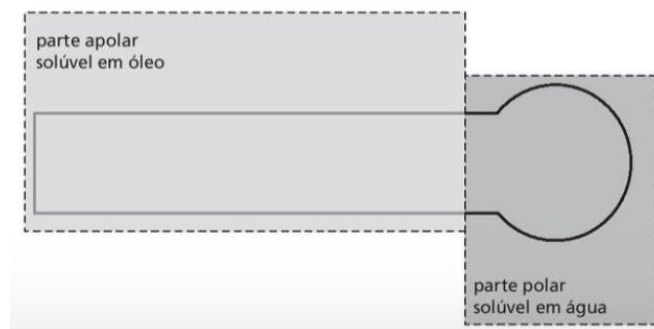
2. INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES ENTRE POLÍMEROS E SURFACTANTE UTILIZANDO TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA

2.1. Referencial teórico

Os polímeros são macromoléculas constituídas pela repetição de unidades menores - denominadas meros - que estão unidas entre si por ligações covalentes (LEONEL, 2020). Pesquisas envolvendo a química polimérica são de grande interesse industrial, haja vista que esses compostos são amplamente encontrados na forma de diversos produtos usados no cotidiano.

De acordo com Daltin (2011), os surfactantes, também chamados de tensoativos, são compostos cujas moléculas possuem uma parte apolar (solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) ligada em outra parte polar (solúvel em água), conforme exemplificado na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática de uma molécula de surfactante.



Fonte: Daltin (2011).

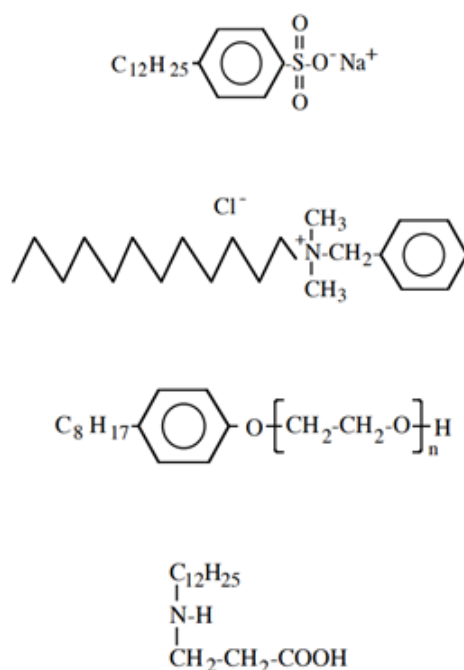
Tal característica fornece ao surfactante propriedades específicas, de forma que esses compostos são amplamente empregados em escala industrial.

Salager (2002) explica que esses compostos estão presentes em bactericidas, detergentes, agentes umectantes, emulsificantes, além de produtos farmacêuticos e cosméticos, dentre outros.

Daltin (2011) explicita que os surfactantes podem ser classificados em aniônicos (quando a parte polar da molécula possui carga negativa), catiônicos (quando a parte polar apresenta carga positiva), não iônicos (cuja parte polar da molécula não contém cargas verdadeiras), anfóteros (que podem comportar-se como aniônicos ou catiônicos dependendo do pH) e zwitteriônicos (que possuem os grupos aniônico e catiônico simultaneamente).

A Figura 2 mostra alguns exemplos de surfactantes:

Figura 2 – Exemplos de surfactantes de acordo com sua classificação.



Legenda: Acima, o surfactante aniônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio, em seguida, o surfactante catiônico cloreto de benzalcônio, o surfactante não iônico octilfenol polietoxilado, e por último o surfactante zwitteriônico dodecil betaína.

Fonte: Compilação do autor¹.

¹ Imagens retiradas de Salager (2002).

Conforme Hansson e Lindman (1996), os surfactantes podem se associar com polímeros. Khan *et al.* (2008) pontua que há um grande interesse científico nos sistemas polímero-surfactante, por causa de suas propriedades físico-químicas específicas e das diversas combinações possíveis entre essas substâncias.

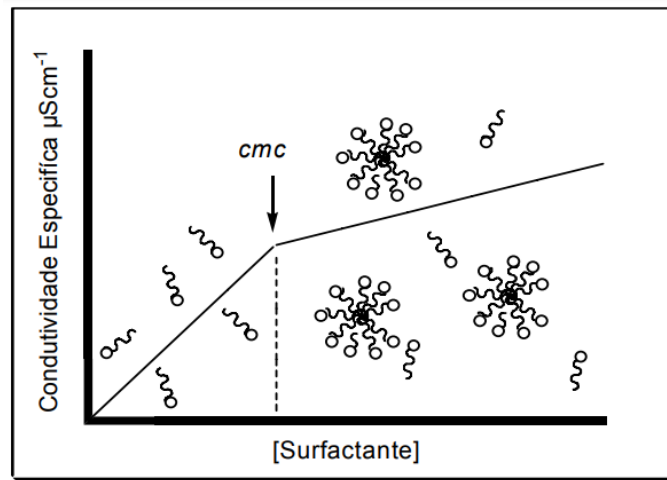
Daltin (2011, p. 157) estabelece que:

Na concentração em que o número de moléculas de tensoativo por volume seja superior a um determinado valor, são incentivados os choques entre as moléculas, aumentando a probabilidade de organização destas em sistemas mais estáveis termodinamicamente. Essas estruturas são conhecidas como micelas, e podem adotar formas bastante diferenciadas, dependendo da estrutura molecular e da concentração em que o tensoativo esteja na solução.

A concentração a partir da qual as micelas são formadas é a concentração micelar crítica (cmc) do surfactante. A cmc pode ser mensurada pela concentração de surfactante na qual há uma mudança em alguma propriedade físico-química (solubilização, tensão superficial, pressão osmótica, condutividade, entre outras) alterada em decorrência da formação de micelas (DALVIN, 2011).

Em um gráfico da condutividade específica em função da concentração de surfactante (Figura 3), obtido a partir de uma titulação condutimétrica de água com solução de surfactante, é possível observar que a partir de um determinado ponto, há uma mudança no perfil da condutividade elétrica. Este ponto corresponde à cmc. (DAL-BÓ, 2007).

Figura 3 – Gráfico da condutividade específica em função da concentração de surfactante



Fonte: DAL-BÓ (2007).

Para o surfactante cloreto de hexadecilpiridínio, utilizado no estudo, a concentração micelar crítica - referente à adição de $C_{16}PyCl$ em água, na ausência do polímero - encontrada na literatura é igual a $1,04 \pm 0,02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, obtida a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (PATIÑO-AGUDELO *et al.*, 2022).

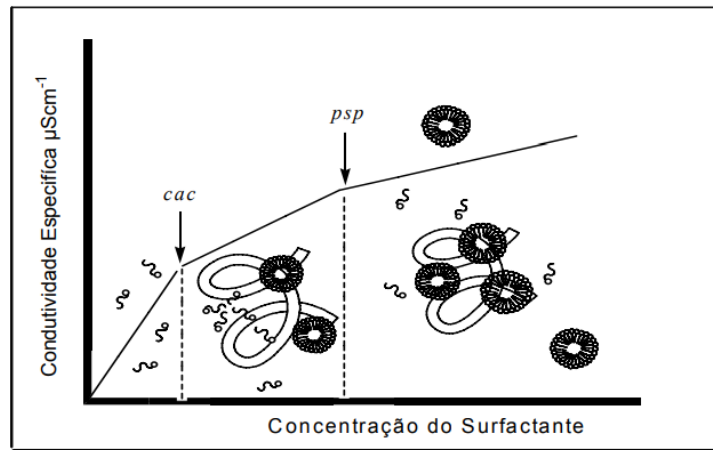
Antes da cmc ser alcançada, a variação na condutividade ocorre devido à formação de espécies livres de surfactante em solução. Após a cmc ser atingida, a condutividade passa a variar em decorrência da quantidade de micelas presentes no meio (MORAES; REZENDE, 2004).

Em um sistema polímero-surfactante, a condutividade pode ser usada para avaliar a interação entre esses compostos. De acordo com Atkins e Paula (2018), a condutividade de uma solução é uma propriedade físico-química dependente da quantidade de íons presentes na mesma.

Em se tratando de um sistema composto por um polímero em meio aquoso, no qual quantidades determinadas de uma solução de surfactante são adicionadas, ocorre um processo de interação polímero-surfactante. Neste caso, a concentração micelar crítica não é determinada. Sendo assim, Dal-Bó (2007) destaca que em um gráfico da condutividade elétrica em função da concentração do surfactante (Figura 4), existem dois pontos importantes de mudança de inclinação da curva de condutividade versus concentração do surfactante: o

primeiro deles corresponde à concentração de agregação crítica (cac) e o segundo é o ponto de saturação do polímero (psp), também denominado de C2.

Figura 4 – Gráfico da condutividade específica em função da concentração de surfactante em um sistema polímero-surfactante



Fonte: Dal-Bó (2007).

A cac pode ser definida como a concentração a partir da qual as moléculas de surfactante começam a interagir com as moléculas do polímero. Desse modo, antes da cac ser alcançada, as espécies de surfactante estão livres em solução e não interagem com o polímero. À medida que mais surfactante é adicionado, a cac é atingida. Como resultado, tem-se o início das interações polímero-surfactante. Conforme a concentração de surfactante no sistema aumenta, ocorre a formação de alguns agregados moleculares adsorvidos ao polímero. Quando a concentração de surfactante atinge o valor de C2, ocorre a saturação energética das moléculas do polímero, ocasionando a formação de micelas livres de surfactante em solução. (PATIÑO-AGUDELO *et al.*, 2022).

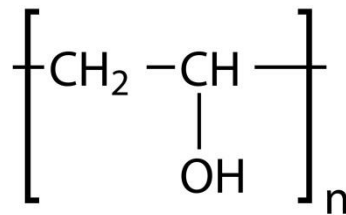
Dal-Bó, Laus e Minatti (2011) designam os efeitos resultantes da interação entre polímeros e surfactantes como sinérgicos, visto que a união entre esses dois compostos proporciona o aprimoramento de propriedades para uso comercial. Os autores exemplificam que a mistura pode resultar em uma menor quantidade necessária de surfactante em formulações de produtos, o que é ambientalmente favorável.

Neste trabalho, foi estudada a interação entre um surfactante (cloreto de hexadecilpiridínio) e dois tipos de polímeros: a carboximetilcelulose e o poli (vinil álcool) modificado com grupo silanol.

2.1.1. Álcool polivinílico modificado com grupo silanol

O PVSíOH é um composto derivado do álcool polivinílico – PVOH (Figura 5). O PVOH é um polímero ecológico utilizado em embalagens de alimentos, produtos farmacêuticos, fios têxteis, produtos químicos para o tratamento de água, lubrificantes oculares, dentre outros produtos e embalagens (BRITISH PLASTICS FEDERATION – BPF, s.d.). Como diferencial, o PVSíOH apresenta o grupo silanol (formado por um átomo de silício ligado em uma hidroxila) em sua estrutura.

Figura 5 – Estrutura do álcool polivinílico - PVOH



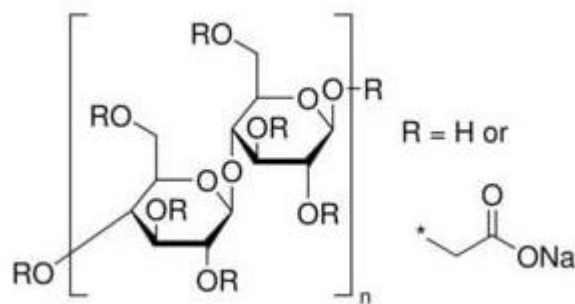
Fonte: British Plastics Federation (s.d.).

A interação entre o PVOH e o C₁₆PyCl já é conhecida. Entretanto, a mudança na estrutura do polímero decorrente da adição de um ou mais grupos químicos pode afetar a associação deste com o surfactante, visto que as interações hidrofóbicas e eletrostáticas podem ser favorecidas ou desfavorecidas, a depender dos grupos presentes na estrutura do polímero (PATIÑO-AGUDELO *et al.*, 2022).

2.1.2. Carboximetilcelulose de sódio

A carboximetilcelulose (Figura 6) é um polímero geralmente utilizado na forma de sal sódico que, em meio aquoso forma soluções com alta viscosidade. É utilizada na indústria têxtil, na indústria de papel, em fármacos, cosméticos, cerâmicas, na indústria alimentícia, na fabricação de tintas, dentre outras aplicações (HOLLABAUGH; BURT; WALSH, 1945).

Figura 6 – Estrutura da carboximetilcelulose

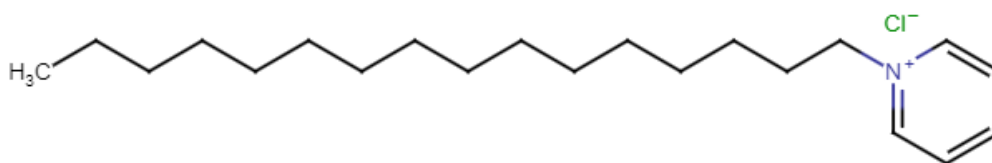


Fonte: Santa Cruz Biotechnology (s.d.).

2.1.3. Cloreto de hexadecilpiridínio

O cloreto de hexadecilpiridínio – C₁₆PyCl (Figura 7), também chamado de cloreto de cetilpiridínio é um surfactante catiônico com propriedades antissépticas utilizado em uma variedade de produtos, incluindo enxaguantes bucais, pastas de dente, pastilhas para a garganta e sprays nasais (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY - ACS, 2021).

Figura 7 – Estrutura do Cloreto de hexadecilpiridínio



Fonte: Do autor (2023).

Um estudo realizado no ano de 2020 aponta que o C₁₆PyCl pode ser usado em associação com polímeros na formulação de filmes bucais mucoadesivos, para o tratamento de doenças bucais em crianças como, por exemplo, a gengivite (ABOUHUSSEIN *et al.*, 2020).

2.2. Materiais e métodos

2.2.1. Materiais

Para o prosseguimento prático desse estudo, foram utilizados os seguintes reagentes: o polímero poli (vinil álcool) modificado com grupos silanol, fabricado pela Kuraray PovalTM, a carboximetilcelulose de sódio, de procedência Sigma-Aldrich[®] e o surfactante cloreto de hexadecilpiridínio, de massa molecular igual a 358,01 g·mol⁻¹, fabricado pela Sigma-Aldrich[®]. A água deionizada foi empregada como solvente no preparo de todas as soluções.

2.2.2 Métodos

Esta pesquisa de abordagem quantitativa e de procedimento experimental foi realizada nas dependências dos Laboratórios de Bioquímica e Físico-Química do Departamento de

Química da Universidade Federal de Lavras – UFLA e envolveu duas etapas: o preparo de soluções e a realização de titulações condutimétricas.

2.2.2.1. Preparo das soluções

Foram preparadas soluções de PVS₂O₈ nas concentrações de 0,204% (m/V), 1,01% (m/V) e 2,00% (m/V). Também foram preparadas soluções de carboximetilcelulose nas concentrações de 0,205% (m/V) e 0,0100% (m/V). As soluções de C₁₆PyCl foram feitas nas concentrações de aproximadamente 65 mmol·L⁻¹.

Para o preparo das soluções de álcool polivinílico modificado, utilizou-se agitação magnética e aquecimento em temperatura entre 150 °C e 200 °C para a completa solubilização do polímero em água. Após o aquecimento, as soluções poliméricas foram deixadas em repouso para esfriarem.

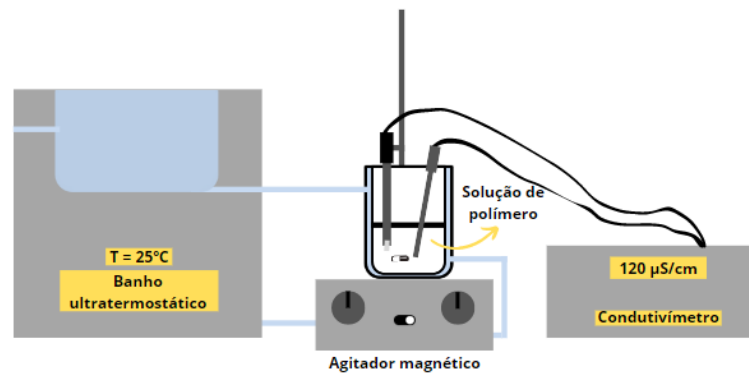
As soluções de carboximetilcelulose foram solubilizadas em água deionizada, sem o uso de agitação magnética e aquecimento.

Todas as soluções preparadas foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas em geladeira, onde permaneceram em repouso, por no mínimo 24 horas.

2.2.2.2. Titulação condutimétrica

As titulações condutimétricas foram feitas utilizando-se do aparato esquematizado na Figura 8, que engloba um condutivímetro Satra, um agitador magnético Biomixer e o banho ultratermostático Lucadema.

Figura 8 – Esquema do experimento



Fonte: Do autor (2023).

Com o auxílio de uma pipeta graduada, foram pipetados $35,0 \pm 0,1$ mL de solução polimérica de concentração determinada, e transferidos para a cela condutimétrica, na qual foi colocada uma barra magnética de agitação. Também foram inseridos na cela condutimétrica um eletrodo e uma sonda de temperatura ligados ao condutivímetro.

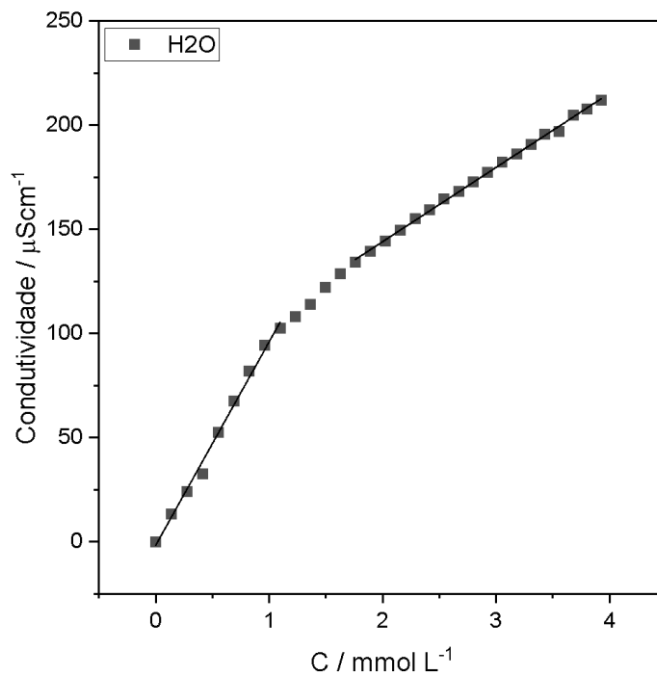
Após a leitura do branco, quantidades fixas de solução do surfactante $C_{16}PyCl$ foram injetadas na cela condutimétrica com o auxílio de uma micropipeta. Para o experimento com o polímero PVSioH, foram feitas 30 injeções de surfactante, cada uma com o volume de $75,0 \mu L$. No experimento com a carboximetilcelulose na concentração de $0,205\%$ (m/V) também foram realizadas 30 injeções de $75,0 \mu L$ de $C_{16}PyCl$. Posteriormente, no experimento com carboximetilcelulose $0,0100\%$ (m/V), o volume de cada injeção foi otimizado para $100,0 \mu L$, sendo feitas 42 injeções. De forma similar, também foi realizada uma titulação condutimétrica de água com $C_{16}PyCl$, na ausência de polímero, na qual foram feitas 30 injeções de $75,0 \mu L$ da solução do surfactante.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Titulação condutimétrica de água com solução de cloreto de hexadecilpiridínio

O Gráfico 1 mostra o perfil da condutividade específica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em função da concentração de surfactante ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), para uma titulação condutimétrica de água com C_{16}PyCl .

Gráfico 1 – Condutividade versus [surfactante]



Fonte: Do autor (2023).

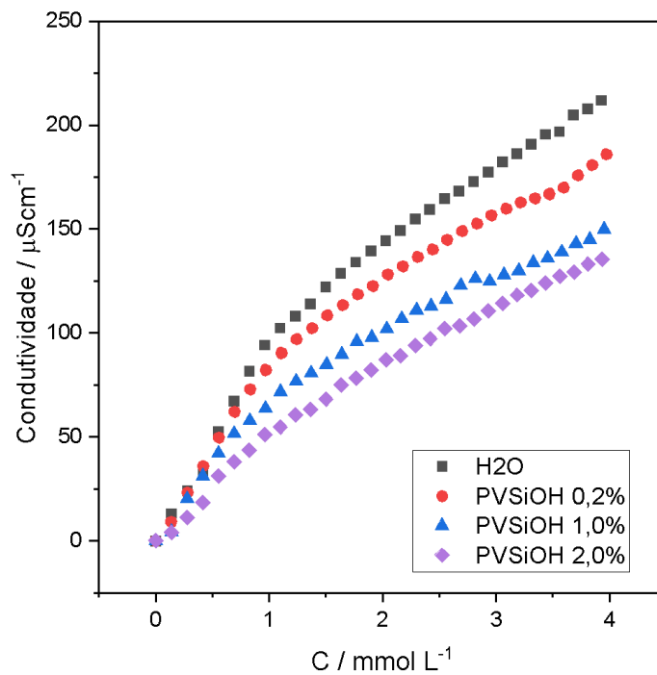
Através da análise do gráfico, pode-se observar que inicialmente a condutividade aumenta linearmente conforme a solução de surfactante é adicionada. Entretanto, quando a concentração de surfactante atinge um determinado valor, ocorre uma mudança no comportamento da condutividade em função da concentração de C_{16}PyCl . Essa concentração corresponde à cmc do surfactante. O valor encontrado neste experimento equivale à concentração a partir da qual as moléculas de C_{16}PyCl arranjam-se formando micelas. Após o

tratamento dos dados, foi possível encontrar uma concentração micelar crítica igual a $1,201 \pm 0,115 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Este valor está um pouco acima do registrado na literatura para o mesmo surfactante de $1,04 \pm 0,02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PATIÑO-AGUDELO *et al.*, 2022).

2.3.2. Titulação condutimétrica de PVSíOH com solução de cloreto de hexadecilpiridínio

No Gráfico 2 é possível observar o perfil da condutividade específica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em função da concentração de surfactante ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), para as titulações condutimétricas de PVSíOH com C_{16}PyCl . Para fins comparativos, os dados da titulação de água com solução do surfactante também foram inseridos no gráfico.

Gráfico 2 – Perfil de condutividade vs [surfactante]



Fonte: Do autor (2023).

Ao comparar os dados das titulações com o PVSíOH e com a água, pode-se perceber a existência de duas regiões com comportamento linear em ambas as curvas. No entanto, as curvas não possuem a mesma inclinação inicial. Dessa forma, deduz-se que para as titulações

com o emprego do álcool polivinílico modificado, a primeira região linear das curvas reflete uma mudança no perfil da condutividade do sistema, sugerindo que o polímero interage com o surfactante desde o início da titulação. A partir dessa evidência, entende-se que o primeiro ponto no qual há uma mudança na inclinação não corresponde à cac, mas sim ao ponto de saturação do polímero (C2).

É possível observar que em concentrações menores de surfactante, a condutividade aumenta significativamente em relação à quantidade de C₁₆PyCl adicionado. No entanto, em um determinado momento, a C2 é alcançada e a variação na condutividade em decorrência da adição de surfactante passa a ser menor.

A partir dos dados do Gráfico 2, foi possível obter a concentração de saturação do polímero (C2) para cada solução, bem como a incerteza (dC2) das medidas. Os valores obtidos para cada concentração de polímero encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de agregação obtidos por medidas de condutividade para misturas de PVSioH e C₁₆PyCl.

[PVSioH]	C2 (mmol·L ⁻¹)	dC2
0,2% (m/V)	1,12	0,09
1,0% (m/V)	1,10	0,20
2,0% (m/V)	1,10	0,20

Fonte: Do autor (2023).

Conforme dito anteriormente, o ponto C2 corresponde ao valor no qual a saturação do polímero é atingida. Acima de C2, os agregados polímero-surfactante e as micelas existem simultaneamente na solução. Se mais surfactante for adicionado, a quantidade de micelas na solução irá aumentar (BYSTRYAK; WINNIK; SIDDIQUI, 1999).

Segundo Dal-Bó (2007, p. 23), “a região localizada entre a cac-psp é geralmente aceita e definida como a etapa de formação de agregados que encerra no psp”.

O valor de C2 encontrado na literatura para a interação do mesmo surfactante com um polímero similar - o PVOH – na concentração de 0,200% (m/V), foi de $1,9 \pm 0,4$ mmol·L⁻¹ (PATIÑO-AGUDELO *et al.*, 2022). Sendo assim, há maior extensão da interação entre o

cloreto de hexadecilpiridínio com o PVOH, do que com o polímero modificado com grupo silanol. De acordo com Patiño-Agudelo *et al.* (2022), a existência de um grupo diferente no polímero pode resultar em uma diferença na carga líquida que estes compostos possuem em solução. No caso do PVSíOH, tem-se que o grupo silanol em meio aquoso encontra-se na sua forma dissociada, formando o íon H^+ e deixando a superfície do polímero com carga negativa no átomo de oxigênio (LIMA; LUZ, 2007).

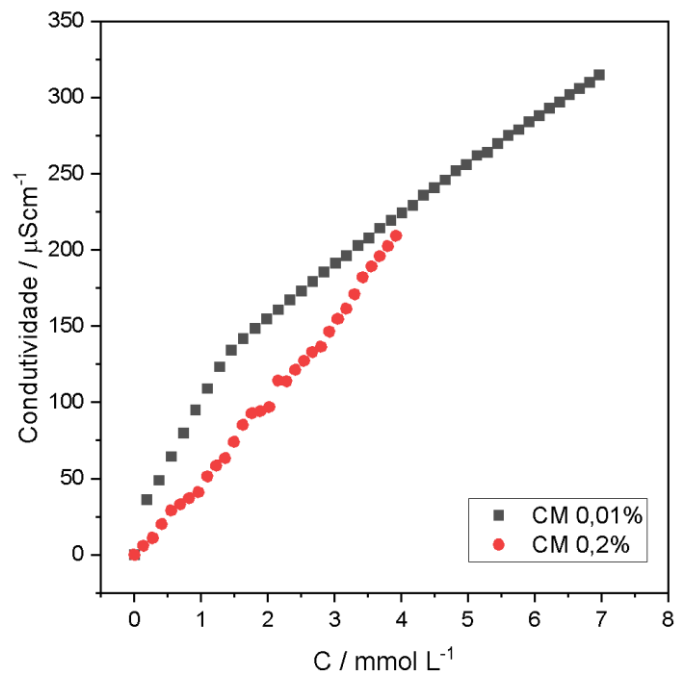
A carga negativa presente na superfície do polímero PVSíOH favorece a interação com o surfactante catiônico, fazendo com que os dois compostos interajam imediatamente, diferentemente do que acontece com o PVOH, segundo os dados de Patiño-Agudelo *et al.* (2022).

Conforme são feitas mais adições de $C_{16}PyCl$ no sistema, a carga negativa dos agregados polímero-surfactante diminui, favorecendo o aparecimento de micelas livres em solução.

2.3.3. Titulação condutimétrica de carboximetilcelulose com solução de cloreto de hexadecilpiridínio

O Gráfico 3 mostra os dados obtidos na titulação condutimétrica da carboximetilcelulose (CM) com $C_{16}PyCl$.

Gráfico 3 - Condutividade em função da concentração de surfactante para titulação condutimétrica de carboximetilcelulose com $C_{16}PyCl$.



Fonte: Do autor (2023).

Quando a carboximetilcelulose foi usada na concentração de 0,2% (m/V), não é possível observar com clareza a presença de regiões lineares. Isso pode ter sido resultado da precipitação intensa observada nessa titulação. Após a otimização do experimento, com a utilização do polímero na concentração de 0,01% (m/V), obteve-se um valor de C_2 igual à $1,40 \pm 0,20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo este superior aos valores encontrados para a interação PVSilOH- $C_{16}PyCl$. Assim, pode-se concluir que houve maior extensão da interação eletrostática na presença de carboximetilcelulose do que em PVSilOH, fato este observado através da turbidez e mudança de cor na solução de CM após a adição do surfactante (Figura 9). Esses precipitados geralmente são devido à formação de macroagregados do tipo polímero-surfactante.

Figura 9 – Solução de carboximetilcelulose 0,01% (m/V) após a adição de $C_{16}PyCl$



Fonte: Do autor (2023).

3. CONCLUSÃO

O estudo das associações do tipo polímero-surfactante é importante cientificamente, visto que a interação afeta diferentes propriedades físico-químicas da mistura, tais como a tensão superficial e a condutividade da solução.

Com a pesquisa aqui apresentada, foi possível analisar e comparar as interações de dois tipos de polímeros com o surfactante $C_{16}PyCl$. Através dos parâmetros obtidos nas curvas de condutividade versus [surfactante] e da observação na coloração e turbidez das soluções, conclui-se que a maior extensão da interação foi entre o $C_{16}PyCl$ e a carboximetilcelulose em baixas concentrações.

Já para as associações $PVSiOH-C_{16}PyCl$, a extensão da interação foi menor do que a encontrada na literatura entre o mesmo surfactante e o álcool polivinílico (PVOH). Dessa forma, pode-se concluir que a presença do grupo silanol afetou a interação entre esses compostos. A dissociação do grupo silanol em meio aquoso resulta na existência de cargas negativas na superfície do polímero. Tais cargas favorecem a interação polímero-surfactante, que acontece de imediato. No entanto, a saturação do $PVSiOH$ ocorre primeiro em comparação com o PVOH, sendo necessária uma menor quantidade de $C_{16}PyCl$ para atingir a C_2 .

Essa pesquisa justifica-se pela importância de realização de mais estudos nesta área, visto que existe uma grande quantidade de polímeros e surfactantes que podem ser combinados com o intuito de otimizar processos industriais.

REFERÊNCIAS

ABOUHUSSEIN, D. *et al.* Cetylpyridinium chloride chitosan blended mucoadhesive buccal films for treatment of pediatric oral diseases. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, Amsterdã, v. 57, p. 1-9, jan./mar. 2020.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY – ACS. **Cetylpyridinium chloride**. Disponível em: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/c/cetylpyridinium-chloride.html>. Acesso em: 19 jun. 2023.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 2.

BRITISH PLASTICS FEDERATION – BPF. **Polyvinyl Alcohol (PVOH)**. Disponível em: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/polyvinyl-alcohol-pvoh.aspx>. Acesso em: 19 jun. 2023.

BYSTRYAK, S. M.; WINNIK, M. A.; SIDDIQUI, J. Unusual conductivity changes for sodium dodecyl sulfate solutions in the presence of polyethyleneimine and polyvinylamine. **Langmuir**, Washington, v. 15, ed. 11, p. 3748-3751, nov. 1998/maio 1999.

DAL-BÓ, A. G. **Associação de micelas mistas de surfactantes aniônicos com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxi)etil celulose (EHEC)**. 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DAL-BÓ, A. G.; LAUS, R.; MINATTI, E. Autoassociação de misturas dos surfactantes dodecanoato de sódio (SDoD) e decanoato de sódio (SDeC) com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxi)etil celulose (EHEC). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1001-1006, out. 2010/mar. 2011.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

HANSSON, P.; LINDMAN, B. Surfactant-polymer interactions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. Amsterdã, v. 1, ed. 5, p. 604-613, oct. 1996.

HOLLABAUGH, C. B.; BURT, L. H.; WALSH, A. P. Carboxymethylcellulose: uses and applications. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 37, n. 10, p. 943-947, oct. 1945.

KHAN, M. Y *et al.* Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactante and its effect on physicochemical properties. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**. Nova Jersey, v. 3, ed. 5, p. 579-585, set./oct. 2008.

LEONEL, R. F. **Polímeros e cerâmicas**. 1. ed. Curitiba: InterSaberes, 2020. *E-book*.

LIMA, C. F. **Investigação de complexos mistos polímero-surfactantes em misturas de dodecilsulfato de sódio e decilfosfato de sódio com polióxido de etileno**. 1998. 94 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. da. Mobilidade eletroforética (eletroforese). *In*: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios**: Práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

MORAES, S. L. de.; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 701-705, jul. 2003/jul. 2004.

PATIÑO-AGUDELO, A. J. *et al.* Thermodynamics of aggregation between the cationic surfactante and polymer based on biodegradable poly(vinil alcohol). **The Journal of Physical Chemistry B**: a journal of the american chemical society. Washington, v. 126, n. 45, p. 9424-9434, jul./nov. 2022.

SALAGER, J. L. **Surfactants**: types and uses. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, 2002.

SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY – SCBT. **Carboxymethylcellulose, Sodium Salt (CAS 9004-32-4)**. Disponível em: <https://www.scbt.com/pt/p/carboxymethylcellulose-sodium-salt-9004-32-4>. Acesso em: 19 jun. 2023.